

DESALTING METHOD FOR ORGANIC SUBSTANCES

Patent Number: JP63116708
Publication date: 1988-05-21
Inventor(s): YAMAMOTO TAKAHISA; others: 02
Applicant(s): TOKUYAMA SODA CO LTD
Requested Patent: JP63116708
Application Number: JP19860260722 19861104
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D13/02
EC Classification:
Equivalents: JP2011890C, JP7049098B

Abstract

PURPOSE: To separate salts contained in organic substances very efficiently with minimized leakage of organic substances by utilizing an electrodialysis tank consisting of anion exchange membranes and cation exchange membranes having a specific diffusion constant to salt water solution disposed alternately.

CONSTITUTION: A radical polymerization initiator is added to a viscous mixture of, for instance, vinylpyridine and a cross linking agent with styrene-butadiene rubber added, which is on a cloth of polyvinyl chloride, the after being heat polymerized to form a membrane-like material, an anion exchange membrane with a diffusion constant of 1×10^{-6} - 5×10^{-6} cm/sec to 4-normal salt water solution at the temperature of 25 deg.C is provided by alkylate treating with methyl iodide and n-hexane or the like method. In a desalting chamber of an electrodialysis tank constituted with said anion exchange membranes and well known cation are disposed alternately through a chamber frame between anode and cathodes, water solution containing saccharose and salt is fed to desalt organic substances containing salts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-116708**

(43)Date of publication of application : **21.05.1988**

(51)Int.Cl.

B01D 13/02

(21)Application number : **61-260722**

(71)Applicant : **TOKUYAMA SODA CO LTD**

(22)Date of filing : **04.11.1986**

(72)Inventor : **YAMAMOTO TAKAHISA
HIRAYAMA HIROKI
MATSUNAGA YOSHINORI**

(54) DESALTING METHOD FOR ORGANIC SUBSTANCES

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate salts contained in organic substances very efficiently with minimized leakage of organic substances by utilizing an electrodialysis tank consisting of anion exchange membranes and cation exchange membranes having a specific diffusion constant to salt water solution disposed alternately.

CONSTITUTION: A radical polymerization initiator is added to a viscous mixture of, for instance, vinylpyridine and a cross linking agent with styrene-butadiene rubber added, which is on a cloth of polyvinyl chloride, the after being heat polymerized to form a membrane-like material, an anion exchange membrane with a diffusion constant of 1×10^{-6} to 5×10^{-6} cm/sec to 4-normal salt water solution at the temperature of 25°C is provided by alkylate treating with methyl iodide and n-hexane or the like method. In a desalting chamber of an electrodialysis tank constituted with said anion exchange membranes and well known cation are disposed alternately through a chamber frame between anode and cathodes, water solution containing saccharose and salt is fed to desalt organic substances containing salts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-116708

⑤ Int.Cl.⁴

B 01 D 13/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

A-6953-4D

D-6953-4D

④ 公開 昭和63年(1988)5月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 有機物の脱塩方法

⑭ 特 願 昭61-260722

⑮ 出 願 昭61(1986)11月4日

⑯ 発 明 者 山 本 宜 契 山口県徳山市大字徳山8229-2

⑰ 発 明 者 平 山 浩 喜 山口県徳山市花島町7-3

⑱ 発 明 者 松 永 義 則 山口県下松市大字生野屋706-3

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

有機物の脱塩方法

2. 特許請求の範囲

(1) 電極間に陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配列して構成した電気透析槽において、塩類を含む有機物を電気透析して脱塩するにあたり、温度25℃で4規定の食塩水溶液に対する拡散定数が $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ センチメートル/秒である陰イオン交換膜を用いることを特徴とする有機物の脱塩方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機物の脱塩方法に関する。詳しくは、食塩水溶液に対して特定の拡散定数とを有する陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを配して構成した電気透析槽において、有機物中に含まれる塩類を該有機物の廃液を極めて

少なくかつ効率よく分離(除去)するための簡便な脱塩方法を提供するものである。

(従来技術及びその問題点)

一般に食品、医薬品、農薬などの分野における有機物の合成工程では、塩類などを副生するケースが多い。また、糖液、果肉のエキス液などの有機物にも可成りの塩類(灰分)が含まれている。かかる有機物に含まれる塩類を分離する手段として、例えば晶析分離法やイオン交換樹脂あるいはイオン交換膜を用いる方法が提案されている。このうち、イオン交換膜を用いる方法は陰・陽の電極間に陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配して、脱塩室及び濃縮室を構成してなる電気透析槽において実施される。すなわち、イオン交換膜電気透析槽の脱塩室に塩類を含む有機物の溶液を、また濃縮室に電解質を含む液、例えば希薄食塩水を流通させながら両極間に直流電圧を印加することによつて、該有機物の溶液中に存在する塩類(灰分)がイオンと

してイオン交換膜を透過して濃縮側に移行し脱塩処理される。

このようなイオン交換膜電気透析槽において有機物に含まれる塩類を脱塩する方法は有効であるが、同時に該有機物が腐蝕し易くて損失すること、該有機物による膜の汚染により電圧が上昇すること、またそれに伴う該有機物の成分が変質することや膜の洗浄回数が増加することなどの問題がある。特に、例えばイオン交換膜電気透析槽の脱塩室と濃縮室における有機物の濃度差に起因して、該有機物が膜を通して拡散する等による腐蝕は一般に数〜数十%と大きく、付加価値の高い有機物の場合にはその損失が多くなる。これら有機物の腐蝕を防止する対策として、イオン交換膜電気透析槽における脱塩室より濃縮室の圧力を高くする方法が一般に行われているが、完全とは言えない。従つて、有機物の損失をできる限り減少させるためには、イオン交換膜電気透析槽において脱塩された濃縮

室の液を再び繰り返し返し、脱塩処理に供して腐蝕した有機物を回収する方法が考えられる。

しかしながら、このようにイオン交換膜電気透析槽において繰り返し脱塩処理に供して有機物を回収する方法では、設備費及びランニングコストの面で極めて不経済であり実用的でない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題点に鑑み鋭意研究の結果、食塩水溶液に対して特定した拡散定数を有する陰イオン交換膜と一般の陽イオン交換膜を配して構成したイオン交換膜電気透析槽を用いて、塩類を含む有機物を電気透析することにより、該有機物の腐蝕が極めて少なくなかつ効率よく脱塩できることを見出し本発明を提案するに至つた。

すなわち、本発明によれば、電極間に陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配列して構成した電気透析槽において、塩類を含む有機物を電気透析して脱塩するにあたり、

温度25℃で4規定の食塩水溶液に対する拡散定数が $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ センチメートル/秒である陰イオン交換膜を用いることを特徴とする有機物の脱塩方法である。なお本発明において特定した4規定(N)の食塩(NaCl)水溶液(25℃)に対する陰イオン交換膜の拡散定数(D/δ)は、次式によつて求めたものである。

$$D/\delta = Q/\Delta C \cdot A \cdot t$$

D: 拡散係数 (cm²/sec)

δ: 膜厚 (cm)

Q: 拡散量 (eq)

ΔC: 濃度差 (eq/cm³)

A: 膜面積 (cm²)

t: 透析時間 (sec)

本発明の電気透析に供される塩類を含む有機物としては、一般に食塩など無機塩類を含む例えば果糖、ぶどう糖、蔗糖、グルコース、フラクトース、マルトース、キシロース、サッカロース、ラフィノース、及びその他のオ

リゴ糖などの糖液、糖蜜及び糖蜜液、メタノール、エタノール、プロパノール、グリセリンなどのアルコール類、グリコール酸、グルコン酸などの有機酸またはその塩、グルタミン酸、グリシン酸などのアミノ酸またはその塩、ビタミン類、糖エキスなどの果肉、魚貝類などのエキス類、その他オリゴペプチド、抗生物質、補酵素、アミン類などの食品添加物、医薬品、香料、生化学物質、一般化成品として知られている低分子化合物、でんぷん等の高分子多糖類、各種タンパク質、核酸、酵素などの天然高分子、あるいはポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性の合成高分子等である。このような有機物中に含まれる塩類濃度は、一般に1〜50%程度である。

本発明は、上記した如き塩類を含む有機物を陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを配して構成した電気透析槽において脱塩処理するにあたり、該陰イオン交換膜として4N-NaCl

(6)

のそれ自体電気透析可能な液体及び有機物水溶液など透析可能な溶液

水溶液 (25℃) に対する拡散定数が $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ である陰イオン交換膜を用いることが極めて重要である。すなわち、本発明に用いる陰イオン交換膜としては、4N-NaCl 水溶液 (25℃) に対する拡散定数が $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ の陰イオン交換膜であれば特に制限されないがさらに 0.5N-NaCl 水溶液 (25℃) 中における電気抵抗が $0.05 \sim 1.5 \Omega \text{ cm}$ 、特に $0.1 \sim 0.9 \Omega \text{ cm}$ である陰イオン交換膜は有機物の脱塩効率を向上させるために好ましい。なお、上記した 4N-NaCl 水溶液 (25℃) に対する拡散定数が $1 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ より小さい陰イオン交換膜を用いた場合には、有機物による膜の汚染により槽電圧の急激な上昇、またそれに伴う有機物の成分が変質などを生じるために好ましくなく、逆に拡散定数が $5 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ より大きい陰イオン交換膜を用いた場合は、有機物の漏洩（リーク

）が大きく脱塩効率が低下するため好ましくない。

このような本発明に用いられる特定した陰イオン交換膜は、一般にハロアルキルスチレンや特にビニルピリジン類を主成分とした膜が好適であり、公知の製造方法により特に制限なく得ることができる。その代表的な製造方法を例示すると、

- (1) ハロアルキルスチレン類モノマー、架橋剤、微粉末状の熱可塑性高分子物質及びラジカル重合開始剤からなるペースト状混合物を布状物などの基材に塗布し、次いで加熱重合して膜状物としたのち、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等と反応させる方法。
- (2) ビニルピリジン類モノマーと架橋剤にスチレンーブタジエンゴム等を加えて粘調したものにラジカル重合開始剤を加え、ポリ塩化ビニル等の布に塗布し、次いで加熱重合し膜状物としたのちに、例えばヨウ化メ

チル、n-ヘキサン等のアルキルハライド液によつてアルキル化処理する方法。

- (3) ハロアルキルスチレン類モノマーと架橋剤並びにスチレン等の共重合モノマー類を主成分として合成した高分子膜状物にアルキルアミンを反応させて、更にアルキルハライドで処理する方法。
- (4) ポリ塩化ビニルの微粉末をジメチルアミンと加熱してポリ塩化ビニルと3級アミンを反応させたのち、加熱膜状に成型する方法。

等が採用される。上記したハロアルキルスチレン類モノマーとしては、例えばクロルメチルスチレン、クロルメチルビニルナフタレン、プロモメチルスチレン等の芳香族ビニルモノマーなどである。架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン類、トリビニルシクロヘキサン類、エチレングリコールジメタクリレート類、ジビニルナフタレン類、ジビニルトルエン類、プロピレングリコールのジメタクリ

レート類、エチレングリコールジアクリレート類、ビスビニルフェニルアルキレン類などである。また補強材としての微粉末状の熱可塑性高分子物質としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、NBR、SBR、ポリブタジエンなど可溶性・分散性の公知の高分子化合物である。重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジクミルパーオキサイド、カヤブチル C.D. ^(商品名)、パーブチル L ^(商品名) などである。基材としては、無機質、有機質を問わず、例えば硝子繊維、テビロン、テトロ、サラシ、ナイロン、ボンネル（以上、商品名）、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの公知の不織布、織布等である。ビニルピリジン類モノマーとしては、例えば4ビニルピリジン、2ビニルピリジン、2メチル5ビニルピリジン、2ビニル5エチルピリジン、4

ブタニルビリジン、1-ブタニルペンタニルビリジンなどである。共重合モノマー類としては、スチレンのほか例えばビニルトルエン、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類、クロルメチルスチレン類等である。

本発明の特定した拡散定数を有する陰イオン交換膜の膜性質は、特に架橋剤の配合量及び主モノマーの種類と密接に関連するが、一般に架橋剤の配合量によつて上記の拡散定数が調節され、該架橋剤の配合量としては、重合モノマー全量の1～20%が好適で、特に好ましくは2～8%である。なお、主モノマーと架橋剤の組み合わせとして特に好ましいのは、4ビニルビリジン-ビスビニルフエニルアルキレン、2メチル5ビニルビリジン-ビスビニルフエニルアルキレン、2メチル5ビニルビリジン-クロルメチルスチレン-ジビニルペンゼン等である。

他方、本発明の陽イオン交換膜としては、

陽極室にも食塩水等の電解質溶液よりなる電極液を供給した状態で、陽極と陰極との間に直流電流を通ずることにより実施される。すなわち、本発明においては上記状態で通電することにより、脱塩室に供給される有機物中における塩類、例えば食塩のナトリウムイオン(Na^+)及び塩素イオン(Cl^-)がそれぞれ膜を透過して濃縮室側に排出されるため、時間の経過と共に減少する。一方、本発明においては食塩の Na^+ や Cl^- の移動に伴つて有機物中のイオンも濃縮側(電極室側)に排出されるはずであるが、前記した拡散定数を特定した陰イオン交換膜を用いるため、これらのイオンは最大でも1～8%であり極めて透過し難いという現象を示す。

かかる電気透析において、電気透析槽に印加する電圧、電流密度及び処理時間は除去すべき塩類の濃度により適宜選定される。

(作用及び効果)

以上に説明したように、本発明の脱塩方法

公知の陽イオン交換膜が特に制限なく用いられる。

本発明に用いる電気透析槽は、陽極と陰極の電極間に上記の特定した陰イオン交換膜と陽イオン交換膜を配列して構成される基本構造であれば、公知の電気透析槽が特に制限なく構成される。例えば、陽・陰極間に陽イオン交換膜と特定した陰イオン交換膜をそれぞれ室枠を介して交互に配列し、これらの陽イオン交換膜と室枠とによつて脱塩室と濃縮室とを形成させた基本構造よりなるフィルタープレス型やユニットセル型などである。かかる電気透析槽に用いる膜数あるいは脱塩室及び濃縮室の流路間隔(膜間隔)等は、処理する有機物の種類や処理量により適宜選定される。

本発明の上記した電気透析槽を用いて有機物中の塩類を除去する方法は、電気透析槽の脱塩室に前記した有機物を、濃縮室に水または電解質溶液をそれぞれ供給し、さらに陰・

によれば、塩類を含む有機物を陽イオン交換膜と特定した拡散定数を有する陰イオン交換膜を組合せ構成した電気透析槽に供給するという簡便な方法で、有機物の濃度を極めて少なくかつ塩類を効率よく除去することができる。このような本発明の効果を発揮する理由は、必ずしも明らかでないが、本発明で用いる陰イオン交換膜が、その特異な構造によりイオンの選択透過性及び耐有機汚染性に優れるものであり、その特性が有機物の脱塩において極めて有効に作用しているものと推察される。

(実施例)

以下、本発明を具体的に説明するための実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に特に限定されるものでない。

実施例及び比較例において用いる陰イオン交換膜の電気抵抗は、0.5N-NaCl水溶液中(25℃)、1000サイクルA.Cで測定したものである。陰イオン交換膜の拡散定

数は、アクリル製の二室拡散セルを用い、一方に純水を他方に4.0N-NaCl水溶液を配して、25℃で両室を1500rpmで攪拌して、純水中に拡散してきた塩の量を分析してNaClの拡散量を求め、前記した式より拡散定数(D/δ)を求めた。また、実施例及び比較例における塩類を含む有機物の脱塩は、所定の陰イオン交換膜と強酸性陽イオン交換膜(ネオセプタCM商品名、陽イオン交換膜、徳山曹達(株)社製)を陰極と陽極の両電極間に交互に配列して締め付けた多室式電気透析槽(有効膜面積 2 dm^2)を用いて行った。

なお、以下の実施例において「部」は「重量部」を示す。

実施例 1

4 ビニルビリジン 100部、ビスビニルフェニルエタン 5部、微粉末ポリ塩化ビニル 12部及びアゾイソブチロニトリル 4部からなるペースト状混合物をポリ塩化ビニル製の平織

ビニルフェニルエタン 8部、アクリロニトリルブタジエンゴム 5部及びベンゾイルパーオキサイド 3部からなるペースト状混合物をポリ塩化ビニル製の布に塗布して、両面をポリエステル製のシートでおおい、50℃で2時間、80℃で3時間加熱重合して高分子膜状物を得た。以下、実施例1と同様の処理を行ない、本発明に用いる陰イオン交換膜を得た。

得られた陰イオン交換膜について、実施例1と同じ条件で測定した結果を第1表に示す。

実施例 3

クロルメチルスチレン 100部、ビスビニルフェニルエタン 5部、微粉末ポリ塩化ビニル 12部及びベンゾイルパーオキサイド 4部からなるペースト状混合物をポリ塩化ビニル製の平織布に塗布し、両面をポパール製のシートでおおい、70℃で4時間、80℃で4時間重合して高分子膜状物を得た。この膜状物をトリメチルアミンとアセトンの混合溶液に30℃で3日間浸漬放置した。次いで、取

布に塗布し、両面をポリエステル製のシートでおおい、70℃で5時間重合して高分子膜状物を得た。この膜状物をヨウ化メチルとn-ヘキサン溶液中に30℃で3日間浸漬放置した。次いで、取り出してn-ヘキサン中で十分に洗浄して、更にメタノールで洗浄した。その後、1規定塩酸と0.5規定食塩水でコンディショニングし、本発明に用いる陰イオン交換膜を得た。

得られた陰イオン交換膜について、電気抵抗及び拡散定数を測定した。また、有機化合物の脱塩は、サツカロース 1 mol/l 、食塩 0.3 mol/l 及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.1 mol/l を含む水溶液を脱塩室に供給し、25℃で電流密度 $1\sim 2\text{ A/dm}^2$ にて電気透析した。この場合における脱塩率、サツカロースのリーク率及び有機汚染度(電圧上昇率)を測定した結果を第1表に示す。

実施例 2

2 メチル 5 ビニルビリジン 100部、ビス

り出して塩酸に浸漬し、その後充分に水洗して本発明に用いる陰イオン交換膜を得た。

以下、実施例1と同じ条件で測定した結果を第1表に示す。

比較例 1

架橋剤を純度が約55%のジビニルベンゼンに変え、またその添加量を重合モノマー全量のそれぞれ30%及び40%と2種類に変えた他は、実施例1の作成方法に準じて陰イオン交換膜を製膜した。

得られた陰イオン交換膜について、実施例1と同じ条件で測定した結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1の組成に、可塑剤としてジオクタルフタレートをそれぞれ重合モノマー全量の10%及び20%加えた他は、実施例1と同様な作成方法に準じて2種類の陰イオン交換膜を製膜した。更にこの膜を有機溶媒中に浸漬した。

得られた陰イオン交換膜について、実施例

1と同じ条件で測定した結果を第1表に示す。

比較例 3

市販の陰イオン交換膜ネオセプタAM-1

(商品名、徳山曹達(株)社製、拡散定数： 4

$\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)について、実施例1と同じ

条件で測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

	膜抵抗 (Ωcm)	食塩系での 拡散定数 (cm^2/sec)	2 dm ³ 電気透析		
			リーク率 (%)	脱塩率 (%)	電圧上昇率 (倍)
実施例 - 1	0.5	2×10^{-5}	4	87	1.0
" - 2	0.6	3×10^{-5}	5	85	1.0
" - 3	0.9	1.1×10^{-5}	3	89	1.1
比較例 - 1					
(ジビニルベンゼン30%)	1.2	5×10^{-6}	6	82	電圧上昇が 激しく5分 後通電中断
(" 40%)	1.7	1×10^{-6}	4	84	
比較例 - 2					
(ジオクチルフタレート10%)	0.4	7×10^{-5}	21	60	1.0
(" 20%)	0.2	9×10^{-5}	27	52	1.0
比較例 - 3	1.3	4×10^{-6}	6	82	電圧上昇が 激しく5分 後通電中断

実施例 4

第 2 表

グルコン酸塩を含有するD-リボース反応液3.0Lを、TS-210型電気透析装置(徳山曹達(株)社製)を用いて電気透析した。組込んだイオン交換膜は、実施例1と同様な陰イオン交換膜と陽イオン交換膜として商品名ネオセプタCM-1(徳山曹達(株)社製)10対、有効膜面積2.0dm²/枚であつた。電極液としては3%Na₂SO₄水溶液、濃縮液としては1%NaCl水溶液を用い、脱塩室にはリボース反応液を夫々循環し、電気透析処理し、第2表に示す結果を得た。

		透析開始	透析終了
電	電 流	4.85 A	0.31 A
	電 圧	15 V	10 V
	温 度	16.5℃	29℃
	透析時間	—	100分
液 組 成	電 導 度	12.5 ms/cm	0.30 ms/cm
	P H	2.75	4.55
	C a	1730 ppm	13 ppm
	糖	61.9 g/L	65.1 g/L
	グルコン酸	3.25 g/L	0.6 g/L

不純物をCaに代表させると、99%の不純物除去ができ、有効分のロス率は5.5%であつた。

特許出願人

徳山曹達株式会社

手 続 補 正 書

昭和61年11月14日

特許庁長官 黒田 明雄殿

1. 事件の表示 61-260720
昭和61年11月4日提出の特許願

2. 発明の名称

有機物の脱塩方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾 上 康 治

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第20頁の第1表中、比較例-1に示す脱塩率「82」を「42」に、「84」を「44」に、また比較例-3に示す脱塩率「82」を「42」にそれぞれ訂正する。

以 上